

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月12日
Date of Application:

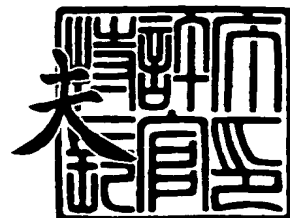
出願番号 特願2003-034358
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-034358]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s): 協和醗酵工業株式会社
協和油化株式会社

2003年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0300267

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24 516

【発明の名称】 スクアリリウム金属キレート化合物および光記録媒体

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 八代 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 石見 知三

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 見上 竜雄

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大脇町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 清水 幾夫

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大脇町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 衣笠 元晴

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大脇町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 豊田 浩

【特許出願人】

【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代表者】 桜井 正光

【特許出願人】

【識別番号】 000001029
【氏名又は名称】 協和醗酵工業株式会社
【代表者】 平田 正

【特許出願人】

【識別番号】 000162607
【氏名又は名称】 協和油化株式会社
【代表者】 張 將司

【代理人】

【識別番号】 100074505
【弁理士】
【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

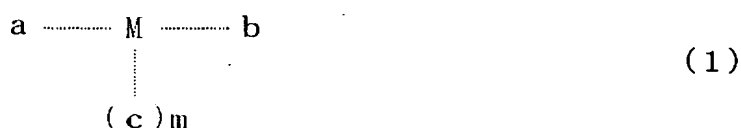
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スクアリリウム金属キレート化合物および光記録媒体

【特許請求の範囲】

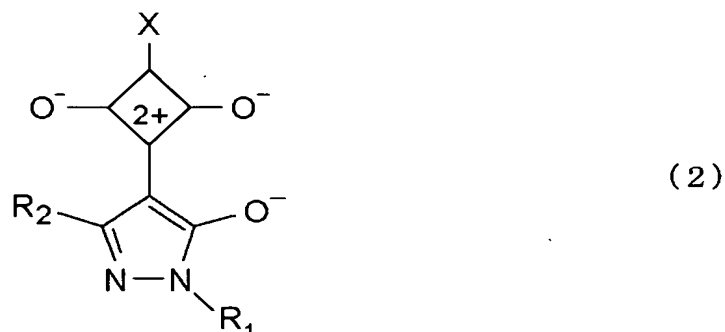
【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



[式中、Mは配位能を有している金属原子を表し、aはbと異なり、cはaまたはbと同一または異なってもよく、a、bおよびcは下記一般式(2)で表されるスクアリリウム色素型配位子を表し、mは0または1を表す]
で表されることを特徴とするスクアリリウム金属キレート化合物。

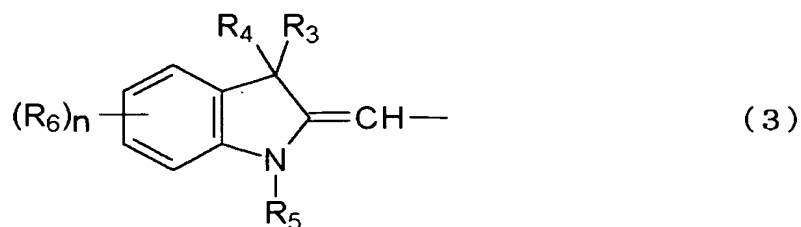
【化 2】



[式中、R₁およびR₂は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、Xは置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基またはZ₃=CH- (式中、Z₃は置換基を有していてもよい複素環基を表す)]

【請求項 2】 該Xが、下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1記載のスクアリリウム金属キレート化合物。

【化3】



[式中、 R_3 および R_4 は同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、あるいは R_3 と R_4 は一緒になって、環を形成してもよく、 R_5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R_6 は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基またはアルコキシ基を表し、 n は 0～4 の整数を表し、ここに、 n が 2～4 の場合、 R_6 は同一または異なってもよく、さらに互いに隣り合う 2 つの R_6 は一緒になって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい]

【請求項 3】 該 M が、3 価の金属であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のスクアリリウム金属キレート化合物。

【請求項 4】 該 3 価の金属が、アルミニウムであることを特徴とする請求項 3 記載のスクアリリウム金属キレート化合物。

【請求項 5】 下記一般式 (1)

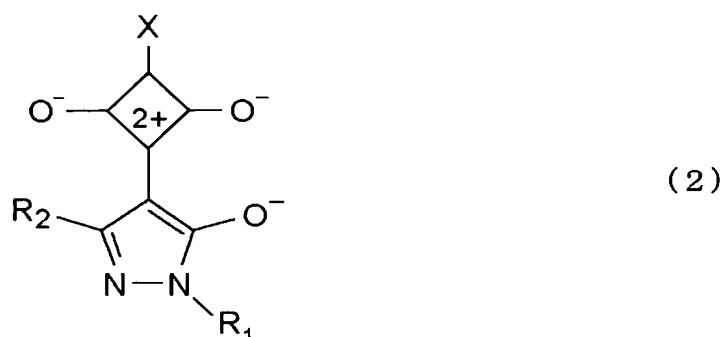
【化4】



[式中、 M は配位能を有している金属原子を表し、 a 、 b および c は、それぞれ同一または異なってもよく、 a 、 b および c は下記一般式 (2) で表されるスクアリリウム色素型配位子を表し、 m は 0 または 1 を表す]

で表されるスクアリリウム金属キレート化合物の 2 種以上を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化5】

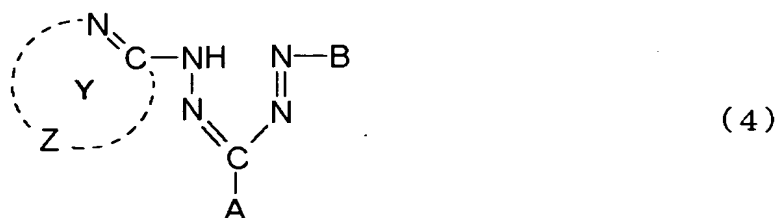


〔式中、 R_1 および R_2 は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 X は置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または $Z_3 = CH-$ (式中、 Z_3 は置換基を有していてもよい複素環基を表す) 〕

【請求項6】 表面にグループおよび／またはピットが形成された基板上に、請求項1～4のいずれかに記載のスクアリリウム金属キレート化合物を含む色素記録層と金属反射層を順次積層形成したことを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】 該記録層が、下記一般式(4)で表されるホルマザン化合物と金属とからなるホルマザン金属キレート化合物を含有することを特徴とする請求項6記載の光記録媒体。

【化6】



〔式中、環 Y は窒素原子を含む5員環または6員環を表し、 Z は該環 Y を形成する原子群を表し、該環 Y は、置換基を有していても良いし、他の環が縮合していても良く、 A は式中に示す位置に結合している置換基であり、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基または置換基を有していてもよいアリールカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシカルボニル基を表し、 B は式

中に示す位置に結合している置換基であり、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表す]

【請求項 8】 該スクアリリウム金属キレート化合物と該ホルマザン金属キレート化合物との重量比が、90:10～50:50であることを特徴とする請求項 7 記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光記録媒体の色素記録層に用いられるスクアリリウム金属キレート化合物及び光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

大容量光ディスクとして記録型 DVD メディアの開発が進められている。この記録容量向上の要素技術としては、記録ピット微少化のための記録材料開発、MPEG2 に代表される画像圧縮技術の採用、記録ピット読みとりのための半導体レーザの短波長化等の技術開発が必要である。

これまで赤色波長域の半導体レーザとしては、バーコードリーダ、計測器用に 670 nm 帯の AlGaInP レーザダイオードが商品化されているのみであったが、光ディスクの高密度化に伴い、赤色レーザが本格的に光ストレージ市場で使用されつつある。DVD ドライブの場合、光源として 645～675 nm 帯のレーザダイオードの波長で規格化されている。一方、再生専用の DVD-ROM ドライブは波長約 650 nm で商品化されている。

このような状況下でアーカイブ用記録 DVD メディアとしては、耐光性、保存安定性に優れ、645～675 nm 帯のレーザを用いた光ピックアップで記録、再生が可能な特性が要求される。

【0003】

前記性能を実現するためには光照射により記録ピットを形成する記録材料の開発が必要である。これまでに、各種有機色素を用いた光記録媒体が知られている。波長 645～675 nm のレーザを用いた光ピックアップで記録再生する光

記録媒体の記録材料の一つとしてスクアリリウム金属キレート化合物があげられる。しかし、この色素は光劣化が著しく安定性に乏しいという問題があった。また、上記レーザ波長域にて安定した記録特性を実現することが困難であった。

【0004】

色素記録層を利用した高反射メディア（DVD+R、DVD-R）では、色素膜境界面での多重反射を利用しており、記録感度と反射率を両立させるためには色素膜の複素屈折率を適正な範囲に調整する必要がある。（記録再生波長 $\pm 5\text{ nm}$ の波長領域の光に対する記録層単層の屈折率 n が $1.5 \leq n \leq 3.0$ であり、消衰係数 k が $0.02 \leq k \leq 0.3$ である）。

この記録膜の光学特性を満足する方法として、図1に示すように、DVD+R、DVD-R、CD-Rでは色素膜光吸収帯の長波長側吸収端部を利用する。しかし、吸収端部では波長依存性が大きいために、レーザ波長範囲での光学特性が変化しやすいという問題がある。

一方、耐光性については、高耐光性色素の1つとして、ホルマザン金属キレート化合物があげられる。

しかし、この色素膜は一般に吸収係数が小さいため、前記複素屈折率が得られないという問題があった。

【0005】

前記記録層に用いる有機色素としては各種のものが知られており、これらの有機色素を用いた光記録媒体を示すと、以下の通りである。

(1) 追記型記録媒体（WORM）

(i) シアニン色素を用いるもの

特開昭60-89842号公報（特許文献1）、特開昭61-25886号公報（特許文献2）等。

(ii) フタロシアニン色素を用いるもの

特開昭63-37991号公報（特許文献3）、特開昭63-39888号公報（特許文献4）等。

【0006】

(2) 追記型コンパクトディスク（CD-R）

(i) シアニン色素+金属反射層を用いるもの

特開平 2 - 1 3 6 5 6 号公報 (特許文献 5)、特開平 2 - 1 6 8 4 4 6 号公報 (特許文献 6) 等。

(ii) フタロシアニン色素+金属反射層を用いるもの

特開平 5 - 1 3 9 0 4 4 号公報 (特許文献 7)、特開平 5 - 1 3 9 0 4 4 号公報 (特許文献 8)

(iii) アゾ金属キレート色素+金属反射層を用いるもの

特開平 8 - 2 3 1 8 6 6 号公報 (特許文献 9)、特開平 8 - 2 9 5 8 1 1 号公報 (特許文献 10) 等。

【 0 0 0 7 】

(3) 大容量追記型コンパクトディスク (DVD-R)

(i) シアニン色素+金属反射層を用いるもの

特開平 10 - 2 3 5 9 9 9 号公報 (特許文献 11)、PIONEER R & D vol. 6 No. 2, 1996 (非特許文献 1) 等。

(ii) アゾメチン色素+金属反射層を用いるもの

特開平 8 - 2 8 3 2 6 3 号公報 (特許文献 12)、特開平 10 - 2 7 3 4 8 4 号公報 (特許文献 13) 等。

(iii) アゾ金属キレート化合物+金属層を用いるもの

特開平 10 - 3 6 6 9 3 号公報 (特許文献 14)、特開平 11 - 1 2 4 8 3 号公報 (特許文献 15)、特開 2 0 0 1 - 3 2 2 3 5 6 号公報 (アゾ色素とスクアリリウム色素の混合物についての記載あり) (特許文献 16) 等。

(iv) スチリル色素+金属反射層を用いるもの

特開平 11 - 1 4 4 3 1 3 号公報 (特許文献 17)、特開平 11 - 1 6 5 4 6 6 号公報 (特許文献 18) 等。

(v) ホルマザン色素+金属反射層を用いるもの

特開平 10 - 3 3 7 9 5 8 号公報 (特許文献 19)、特開 2 0 0 1 - 2 3 2 3 5 号公報 (ホルマザン色素とスクアリリウム化合物の混合物についての記載あり) (特許文献 20) 等。

(vi) その他の色素+金属反射層を用いるもの

特開平 1 0 - 3 0 9 8 7 1 号公報（特許文献 2 1）、特開平 1 0 - 3 0 9 8 7 2 号公報（特許文献 2 2）等。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特開昭 6 0 - 8 9 8 4 2 号公報

【特許文献 2】

特開昭 6 1 - 2 5 8 8 6 号公報

【特許文献 3】

特開昭 6 3 - 3 7 9 9 1 号公報

【特許文献 4】

特開昭 6 3 - 3 9 8 8 8 号公報

【特許文献 5】

特開平 2 - 1 3 6 5 6 号公報

【特許文献 6】

特開平 2 - 1 6 8 4 4 6 号公報

【特許文献 7】

特開平 5 - 1 3 9 0 4 4 号公報

【特許文献 8】

特開平 5 - 1 3 9 0 4 4 号公報

【特許文献 9】

特開平 8 - 2 3 1 8 6 6 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 8 - 2 9 5 8 1 1 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 1 0 - 2 3 5 9 9 9 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 8 - 2 8 3 2 6 3 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 1 0 - 2 7 3 4 8 4 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 1 0 - 3 6 6 9 3 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 1 1 - 1 2 4 8 3 号公報

【特許文献 1 6】

特開 2 0 0 1 - 3 2 2 3 5 6 号公報

【特許文献 1 7】

特開平 1 1 - 1 4 4 3 1 3 号公報

【特許文献 1 8】

特開平 1 1 - 1 6 5 4 6 6 号公報

【特許文献 1 9】

特開平 1 0 - 3 3 7 9 5 8 号公報

【特許文献 2 0】

特開 2 0 0 1 - 2 3 2 3 5 号公報

【特許文献 2 1】

特開平 1 0 - 3 0 9 8 7 1 号公報

【特許文献 2 2】

特開平 1 0 - 3 0 9 8 7 2 号公報

【特許文献 2 3】

W O 0 2 / 5 0 1 9 0 号公報

【非特許文献 1】

P I O N E E R R & D v o l . 6 N o . 2 , 1 9 9 6

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、追記型 DVD ディスクシステムに適用可能な光記録媒体中の記録材料として有利に用いられるスクアリリウム金属キレート化合物及びこれを用いた記録特性、耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体を提供することをその課題とする。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決すべく種々検討した結果、特定構造のスクアリリウム金属キレート化合物を2種類以上混合したものを光記録層用色素として用いることにより、645～675nm帯のレーザを用いる次世代大容量光ディスクシステムとして有用な光学特性（特に波長依存性）の改善された光記録媒体が得られることを見出すとともに、さらに、ホルマザン金属キレート化合物を混合することにより、耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体が得られることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明によれば、以下に示すスクアリリウムキレート化後および光記録媒体が提供される。

(1) 下記一般式(1)

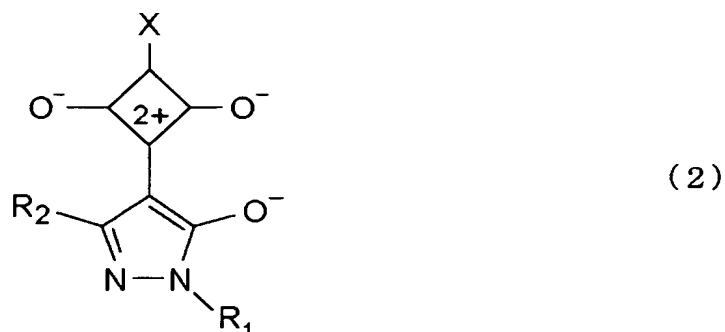
【化7】



[式中、Mは配位能を有している金属原子を表し、aはbと異なり、cはaまたはbと同一または異なってもよく、a、bおよびcは下記一般式(2)で表されるスクアリリウム色素型配位子を表し、mは0または1を表す]

で表されることを特徴とするスクアリリウム金属キレート化合物。

【化8】

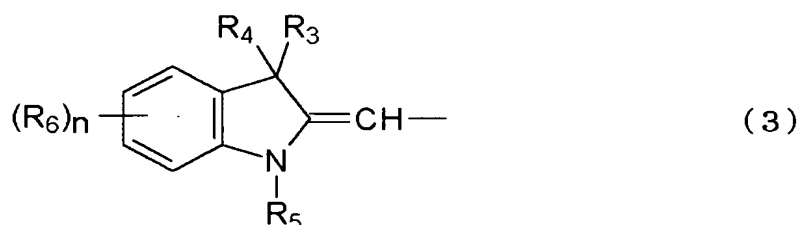


[式中、R₁およびR₂は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、Xは置換基を有し

ていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または $Z_3 = CH$ — (式中、 Z_3 は置換基を有していてもよい複素環基を表す)]

(2) 該 X が、下記一般式 (3) で表されることを特徴とする前記 (1) 記載のスクアリリウム金属キレート化合物。

【化 9】



[式中、 R_3 および R_4 は同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、あるいは R_3 と R_4 は一緒になって、環を形成してもよく、 R_5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R_6 は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基またはアルコキシ基を表し、 n は 0 ~ 4 の整数を表し、ここに、 n が 2 ~ 4 の場合、 R_6 は同一または異なってもよく、さらに互いに隣り合う 2 つの R_6 は一緒になって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい]

(3) 該 M が、3 価の金属であることを特徴とする前記 (1) または (2) 記載のスクアリリウム金属キレート化合物。

(4) 該 3 価の金属が、アルミニウムであることを特徴とする前記 (3) 記載のスクアリリウム金属キレート化合物。

(5) 下記一般式 (1)

【化 10】

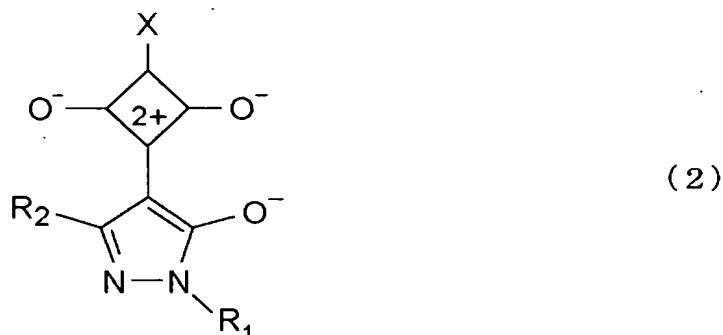


[式中、M は配位能を有している金属原子を表し、 a 、 b および c は、それぞれ同一または異なってもよく、 a 、 b および c は下記一般式 (2) で表されるスク

アリリウム色素型配位子を表し、 m は0または1を表す]

で表されるスクアリリウム金属キレート化合物の2種以上を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化11】

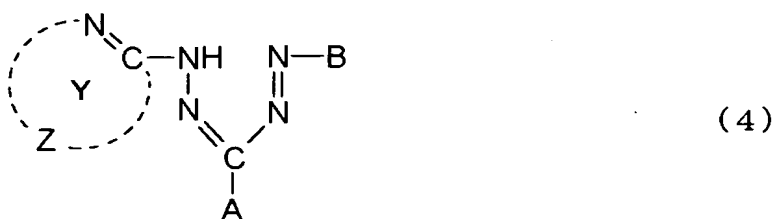


[式中、 R_1 および R_2 は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 X は置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または $Z_3 = CH-$ (式中、 Z_3 は置換基を有していてもよい複素環基を表す)]

(6) 表面にグループおよび／またはピットが形成された基板上に、前記(1)～(4)のいずれかに記載のスクアリリウム金属キレート化合物を含む色素記録層と金属反射層を順次積層形成したことを特徴とする光記録媒体。

(7) 該記録層が、下記一般式(4)で表されるホルマザン化合物と金属とからなるホルマザン金属キレート化合物を含有することを特徴とする前記(6)記載の光記録媒体。

【化12】



[式中、環Yは窒素原子を含む5員環または6員環を表し、Zは該環Yを形成する原子群を表し、該環Yは、置換基を有していても良いし、環が縮合していても良く、Aは式中に示す位置に結合している置換基であり、置換基を有していても

よいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基または置換基を有していてもよいアリールカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシカルボニル基を表し、Bは式中に示す位置に結合している置換基であり、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表す]

(8) 該スクアリリウム金属キレート化合物と該ホルマザン金属キレート化合物との重量比が、90:10～50:50であることを特徴とする前記(7)記載の光記録媒体。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の記録材料について説明する。

【0012】

前記一般式(2)および(3)の基の定義において、アルキル基およびアルコキシ基におけるアルキル部分としては、直鎖あるいは分岐状の炭素数1～15、好ましくは1～8のアルキル基または炭素数3～8の環状アルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、炭素数7～19、好ましくは7～15のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0013】

アリール基としては、炭素数6～18、好ましくは6～14のもの、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0014】

複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン等のヘテロ原子の少なくとも1種を環構成原子として含む各種の複素環化合物由来のものが挙げられる。この場合の複素環において、その複素環を構成する原子の数は、ヘテロ原子を含む環を構成する原子の総数で、5～8、好ましくは5～6である。

また、この複素環には、単環の他、複数(2～8、好ましくは2～6)の複素単環が統合した縮合多環又は鎖状多環構造の複素環が包含され、さらに、複素環に対し、炭素環、好ましくはベンゼン環やナフタレン環等の炭素環が縮合した構造の炭素環縮合炭素環が包含される。

また、複素環には、芳香族複素環及び脂肪族複素環が包含される。

【0015】

複素環の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チオフェン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、プリン環、カルバゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジヒドロベンゾフラン環、テトラヒドロカルバゾール環等が挙げられる。

【0016】

また、 $Z_3 = CH-$ 基における複素環(Z_3)には、前記した各種の複素環が包含される。この場合の好ましい複素環としては、例えば、インドリン環、チアゾリン環、チアゾール環、ジヒドロキノリン環、キノキサン環等が挙げられる。

Z_3 の具体例を示すと、インドリン-2-イリデン、ベンズ[e]インドリン-2-イリデン、2-ベンゾチアゾリニリデン、ナフト[2, 1-d]チアゾール-2(3H)-イリデン、ナフト[1, 2-d]チアゾール-2(1H)-イリデン、1, 4-ジヒドロキノリン-4-イリデン、1, 2-ジヒドロキノリン

ー2-イリデン、2, 3-ジヒドロ-1H-イミダゾ〔4, 5-d〕キノキサリン-2-イリデン、2-ベンゾセレナゾリニリデン等が挙げられる。

【0017】

前記一般式(3)において、 R_3 と R_4 は、一緒になって、環、例えば、脂環式炭化水素環又は脂肪族複素環を形成していてもよいが、この場合の脂環式炭化水素環としては、炭素数3～8のものが挙げられ、飽和または不飽和のものであってもよく、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロペンテン環、1, 3-シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等が挙げられる。また、脂肪族複素環としては、その環構成原子数が3～8、好ましくは5～6のものが挙げられ、飽和または不飽和のものであってもよい。このようなものとしては、例えば、ピラゾリン環、ピラリジン環、ピペリジン環、インドリン環、モルホリン環、ピラン環、イミダゾリジン環、チアゾリン環、イミダゾリン環、オキサゾリン環等を挙げることができる。

【0018】

前記一般式(3)において、隣接する2つの R_6 は一緒になって(相互に結合して)置換基を有していてもよい環を形成することができる。この場合の環は、ベンゼン環上の隣接する2つの炭素原子を含む環であり、このようなものには、例えば芳香族炭化水素環(ベンゼン環、ナフタレン環等)が挙げられる。

【0019】

前記におけるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、複素環及び炭化水素環等は、置換基を有することができるが、この場合の置換基には、慣用の置換基、例えば、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、置換または非置換のアミノ基等が挙げられる。ハロゲン原子、アルキル基およびアルコキシ基におけるアルキル部分としては、前記と同様なものが挙げられる。

【0020】

前記におけるアルキル基の置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子およびアルコキシ

基におけるアルキル部分としては、前記と同様なものが挙げられる。

前記置換アミノ基には、モノアルキル置換アミノ基及びジアルキル置換アミノ基が包含される。この場合のアルキル基としては、前記と同様なものが挙げられる。

【0021】

各基に結合する置換基の数は、特に制約されず、1つ又は複数（2～5）であることができる。

【0022】

前記一般式（1）において、配位能を有している金属原子Mとしては、配位子を2～3個有することのできる金属原子であればよく、このようなものとしては、例えばアルミニウム、亜鉛、銅、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、マンガン、イリジウム、バナジウム、チタン等が挙げられ、特にアルミニウムのスクアリリウム金属キレート化合物は、光記録材料として光学特性が優れている。

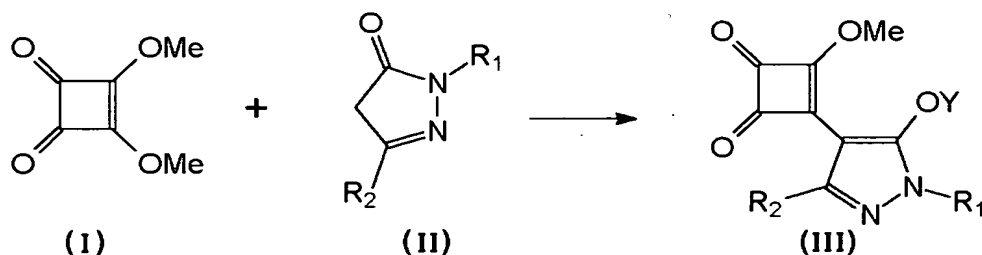
【0023】

次に、前記一般式（2）で表されるスクアリリウム化合物（以下、化合物2とも言う）は、WO02/50190号公報（特許文献23）記載の方法に準じて合成することもできるが、以下、詳細な合成法について述べる。

このものの合成反応を式で示すと以下の通りである。

【0024】

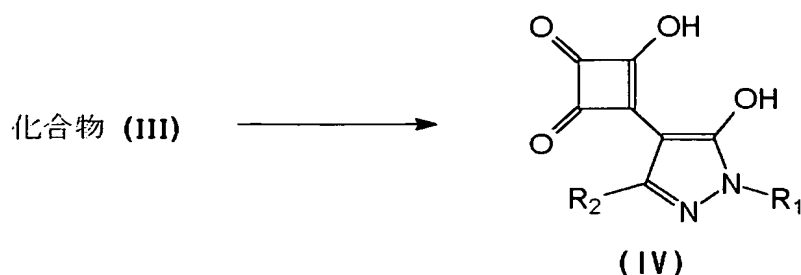
【化13】



【0025】

(2) 反応式 (1-b)

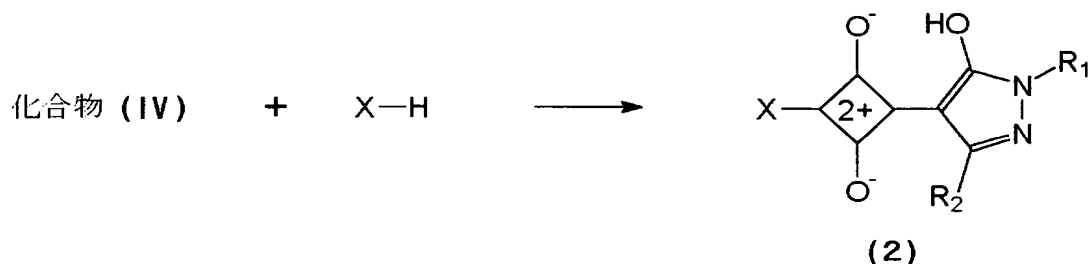
【化 14】



【0026】

(3) 反応式 (1-c)

【化 15】



【0027】

前記式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ前記と同義であり、Yは水素原子、カリウム、ナトリウム等を表す。Meはメチル基を示す。

【0028】

前記反応式 (1-a) による化合物 (III) の製造について以下に示す。

化合物 (III) は、化合物 (I) と 0.5 ~ 2 倍モルの化合物 (II) とを、要すれば 1 ~ 2 倍モルの塩基存在下、溶媒中、室温 ~ 40℃ で 30 分 ~ 15 時間反応させることにより得られる。

塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基またはトリエチルアミン、ナトリウムメトキシド等の有機塩基が用いられる。

溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等が用いられる。

【0029】

前記反応式 (1-b) による化合物 (IV) の製造について以下に示す。

化合物 (IV) は、化合物 (III) をアルカリ性溶媒中、または酸性溶媒中、室温～40℃で30分～15時間反応させることにより得られる。

アルカリ性溶媒としては、例えば、炭酸カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

酸性溶媒としては、例えば、塩酸の50%容量/容量のジメチルスルホキシド水溶液、塩酸の50%容量/容量のジメチルホルムアミド水溶液等が用いられる。

【0030】

前記反応式 (1-c) による化合物 (2) の製造について以下に示す。

化合物 (2) は、化合物 (IV) と0.5～2倍モルのX-Hとを、要すれば、0.5～2倍モルの塩基存在下で、溶媒中、80～120℃で1～15時間反応させることにより得られる。

溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等の炭素数2～8のアルコール系溶媒のみ、または該アルコール系溶媒とベンゼン、トルエンもしくはキシレンとの混合溶媒（アルコール50容量/容量%以上）が用いられる。

【0031】

本発明による前記一般式 (1) で表されるスクアリリウム金属キレート化合物（化合物1）の合成について以下に示す。

【0032】

反応式 (1-d)

【化16】



前記式中、a、b、c、m及びMは前記と同様であり、n+は金属Mの価数（1～3）を示す。

前記反応を行なうには、スクアリリウム化合物 (a)、スクアリリウム化合物 (b)、スクアリリウム化合物m (c) 及び金属イオン (M^{n+}) を、酢酸存在下で、溶媒中、室温～120℃で1～15時間反応させることにより得られる。

M^{n+} を与える原料としては、例えば、アルミニウムトリスアセチルアセトネ

ート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムイソプロキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシド、アルミニウムエトキシド、塩化アルミニウム、塩化銅、酢酸銅、酢酸ニッケル等が用いられる。

溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン、メチル-*tert*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒が用いられる。

【0033】

前記一般式(2)で表されるスクアリリウム化合物(2)の具体例を以下に示す。

【0034】

以下の表中、*nPr*は*n*-プロピル基を表し、*iPr*はイソプロピル基を表し、*nBu*は*n*-ブチル基を表し、*Ph*はフェニル基を表す。

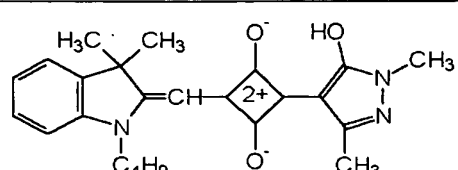
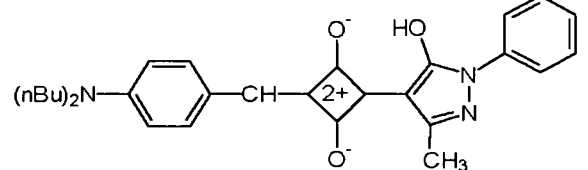
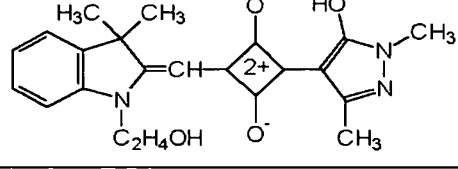
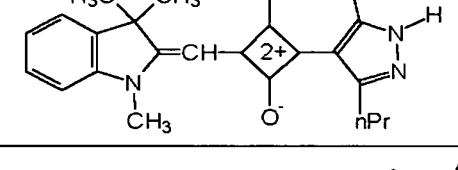
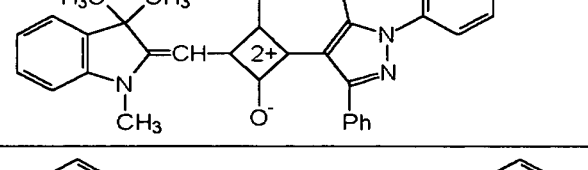
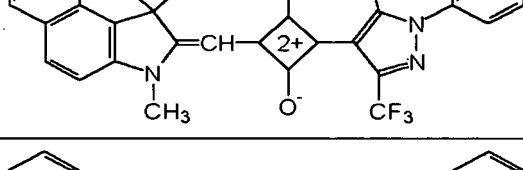
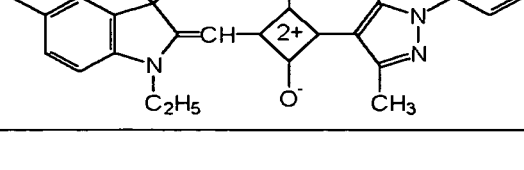
【0035】

【表 1】

化合物例	スクアリリウム化合物	
S-1		
S-2		
S-3		
S-4		
S-5		
S-6		
S-7		

【0036】

【表 2】

化合物例	スクアアリウム化合物	
S-8		
S-9		
S-10		
S-11		
S-12		
S-13		
S-14		

【0037】

【表 3】

化合物例	スクアリリウム化合物	
S-15		
S-16		
S-17		
S-18		

【0038】

本発明による前記一般式（1）で表されるスクアリリウム金属キレート化合物（1）において、金属Mに対する配位子として用いられるスクアリリウム化合物（a）と、同じく金属Mに対する配位子として用いられるスクアリリウム化合物（b）とは、相互に相異したものである。

スクアリリウムキレート化合物（c）は、化合物（a）又は（b）と同一又は異なってもよいが、化合物（c）が化合物（a）又は（b）と異なる場合、前記と同様に、その置換基 R_1 、 R_2 及び X のうちの少なくとも1つが異なればよい。

【0039】

本発明の光記録媒体において、その色素記録層には、スクアリリウム金属キレート化合物（1）とともに、前記一般式（4）で表されるホルマザン化合物（4）の金属キレート化合物（5）を含有させることができる。

【0040】

前記一般式(4)において、環Yは、窒素原子を少なくとも1つ含む5員環又は6員環を示す。Zは、環Yを形成する原子群であり、炭素(C)及びヘテロ原子(N、O、S等)の中から選ばれる。環Yは、置換基を有していてもよいし、他の環Xが縮合していてもよい。この場合の他の環Xには、芳香族炭素環、脂肪族炭素環、芳香族複素環及び脂肪族複素環が包含される。その環の構成原子数は4~12、好ましくは5~10である。

【0041】

前記一般式(4)において、Aは、アルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基又はアルキルオキシカルボニル基を示す。これらの基はいずれも、置換基を有することができる。

【0042】

Bは、アルキル基又はアリール基を示す。これらの基は、いずれも、置換基を有することができる。

【0043】

前記した環Yの具体例としては、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、トリアゾール環、ピラゾール環、オキサジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環等が挙げられる。

【0044】

環Yに結合していてもよい置換基としては、複素環に関して示したのと同様の各種のものが挙げられる。

【0045】

前記アルキル基、前記アルキルカルボニル基におけるアルキル部分及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルキル部分において、その炭素数は1~15、好ましくは1~8である。また、このアルキル基には、鎖状のもの他、環状のもの(シクロアルキル基)が包含される。

このアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピ

ル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の直鎖状アルキル基、イソブチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-プロピル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-イソプロピルペンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基、ネオペンチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ヘキシル基、*tert*-アミル基、*tert*-オクチル基等の分岐状アルキル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基(アダマンチル基)等のシクロアルキル基等が挙げられる。

【0046】

前記アルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基等を以て置換されていても良い。また、酸素、硫黄、窒素等の原子を介して前記のアルキル基で置換されていてもよい。

【0047】

酸素を介して置換されているアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、ピペリジノ基、モルホリノ基等が、硫黄を介して置換されているアルキル基としては、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基等が、窒素を介して置換されているアルキル基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基等が挙げられる。

【0048】

前記アリール基及びアリールカルボニル基におけるアリール部分において、その炭素数は6～18、好ましくは6～14である。

アリール基の具体例は、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フルオレニル基、フェナレニル基、フェナントラニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

前記アリール基は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環残基等を以て置換されていてもよく、また酸素、硫黄、窒素等の原子を介して前記のアルキル基で置換されていてもよい。

【0049】

前記アルキルカルボニル基の具体例は、カルボニル基の炭素原子に直接置換基を有していてもよいアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例をあげることができる。

アリールカルボニル基の具体例は、カルボニル基の炭素原子に直接置換基を有していてもよいアリール基が結合されているものであればよく、アリール基の具体例としては前述の具体例をあげることができる。

【0050】

前記アルキルオキシカルボニル基の具体例は、オキシカルボニル基の酸素原子に直接置換基を有していてもよいアルキル基が結合されているものであればよく、アルキル基の具体例としては前述の具体例をあげることができる。

【0051】

ホルマザン金属キレート化合物における金属としては、ホルマザン化合物を配位することのできる金属であればよく、このようなものとしては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、またはそれらの酸化物もしくはハロゲン化物等が挙げられ、特に鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウムのホルマザン金属キレート化合物は、光記録材料として優れている。該金属は、一部、塩素等で置換されていてもよい。

【0052】

ホルマザン金属キレート化合物の具体例としては、以下のものを例示することができる。

以下の表中、Phはフェニル基を表す。

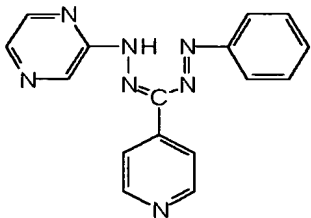
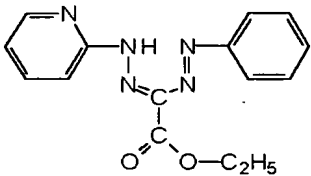
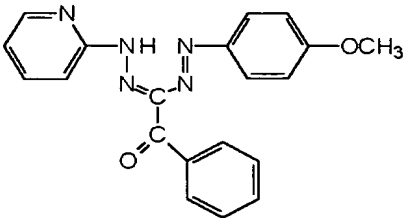
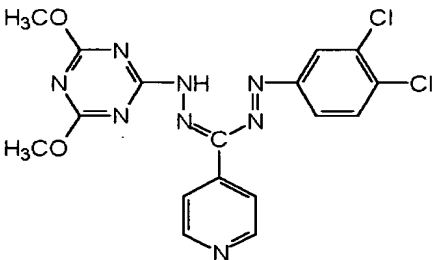
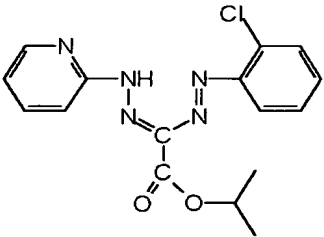
【0053】

【表 4】

化合物例	ホルマザン色素	金属種
F-1		VCl_3
F-2		Ni
F-3		Ni
F-4		Co
F-5		Cu

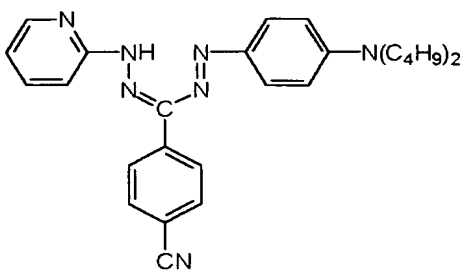
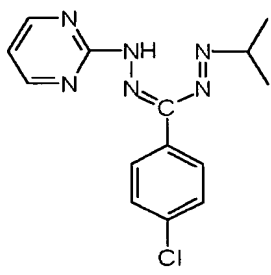
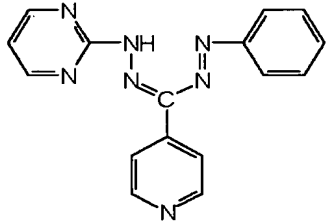
【0054】

【表 5】

化合物例	ホルマジン色素	金属種
F-6		Ni
F-7		Co
F-8		Cu
F-9		Cu
F-12		Ni

【0055】

【表 6】

化合物例	ホルマザン色素	金属種
F-13		FeCl ₃
F-14		Mn
F-15		Co

【0056】

本発明の光記録媒体における色素記録層は、前記スクアリリウム金属キレート化合物（1）からなるが、この場合、少なくとも2種、好ましくは2～6種のスクアリリウム金属キレート化合物（1）を記録層に含有させる。

【0057】

本発明の光記録媒体で用いる記録層は、少なくとも2種のスクアリリウム金属キレート化合物（1）と、ホルマザン金属キレート化合物（5）を含有するのが好ましい。この場合、スクアリリウム金属キレート化合物（1）とホルマザン金属キレート化合物（5）の配合割合は、重量比で90：10～50：50である。スクアリリウム金属キレート化合物（1）が上記範囲であるとホルマザン金属キレート化合物（5）が効果的にはたらき高い耐光性が得られる。また、スクアリリウム金属キレート化合物が上記範囲であると、システム規格（DVDメディア規格）の反射率・記録感度を実現するために必要な混合膜の複素屈折率を得や

すい。

【0058】

また、本発明で用いる記録層には、前記スクアリウム金属キレート化合物とホルマザン金属キレート化合物に加え、さらに、他の色素材料を含有することもできる。その具体例としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ピリリウム系・チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、アゾ系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノン系・アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素及びニトロソ化合物を挙げることができる。更に、必要に応じて他の第3成分、例えばバインダー、安定剤等を含有させることができる。なお、光吸収層の膜厚は、 $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ が好ましく、特に $500 \sim 3000 \text{ \AA}$ が望ましい。光吸収層の膜厚が、この範囲より薄くなると記録感度が低下し、また厚くなると反射率が低下するからである。

【0059】

本発明の光記録媒体の記録層を構成するのに必要な項目としては、光学特性が挙げられる。

この光学特性に必要な条件としては、記録再生波長である $645 \text{ nm} \sim 675 \text{ nm}$ の短波長側に大きな吸収帯を有し、かつ記録再生波長が該吸収帯の長波長端近傍にあることが好ましい。これは、記録再生波長である $645 \text{ nm} \sim 675 \text{ nm}$ で大きな屈折率と消衰係数を有することが好ましいということである。

【0060】

具体的には、記録再生波長 $\pm 5 \text{ nm}$ の波長領域の光に対する記録層単層の屈折率 n が 1.5 以上 3.0 以下であり、消衰係数 k が 0.02 以上 0.3 以下の範囲にあることが好ましい。 n が 1.5 以上の場合には、十分な光学的变化が得られるため、記録変調度が高くなるため好ましく、 n が 3.0 以下の場合には、波長依存性が高くなり、記録再生波長領域であってもエラーになりやすく好ましくない。また、 k が 0.02 以上の場合には、記録感度が良くなるため好ましく、 k が 0.3 以下の場合には、 50% 以上の反射率を得やすく好ましい。

【0061】

特に、長波長側（675 nm）で k が小さい場合は、前記スクアリリウム金属キレート化合物とホルマザン金属キレート化合物に加えて、長波長側（675 nm）に最大光吸収ピークを有する色素を添加することが好ましい。このような色素材料としてはフタロシアニン色素、テトラメチルシアニン色素、アゾ色素などが挙げられる。 k を調整するための添加色素含有量は 0.5 - 20% である。

【0062】

本発明に用いる前記記録材料（色素化合物）は、熱分解温度が 200 ~ 350 °C の範囲にあることが好ましい。

熱分解温度が 200 °C よりも低いと記録 P I T の保存安定性が低下しやすく、また、350 °C よりも高いと記録感度が低下するためである。なお、熱分解温度とは熱天秤での重量（TG）変曲点を意味する。

【0063】

本発明の光記録媒体において、基板は通常、深さ 1000 ~ 2500 Å の案内溝を有している。トラックピッチは、DVD 用途では 0.7 ~ 0.8 μ m である。溝幅は、半値幅で 0.18 ~ 0.4 μ m が好ましい。0.18 μ m 以上では十分なトラッキングエラー信号強度を得やすく好ましい。また、0.4 μ m 以下の場合には、記録したときに記録部が横に広がりにくく、案内溝トラック間のクロストークが低減できるので好ましい。

【0064】

次に、本発明の光記録媒体の構成について述べる。

図 2 は、本発明の光記録媒体に適用し得る層構成例を示す図で、CD-R メディアの例である。

図 3 は、本発明の光記録媒体に適用し得る別のタイプ（追記型 DVD）の層構成例を示す図で、

この場合、図 2 の構成の保護層 4 の上に接着層 8 と保護基板 7 が設けられている。

【0065】

本発明の光記録媒体を DVD 用として適用する場合の光記録媒体の構成としては、第一の基板と第二の基板（以降第 1 基板、第 2 基板と記すことがある）とを

記録層を介して接着剤で張り合わせた構造を基本構造とする。記録層に反射層を積層し、記録層と基板間には下引き層あるいは保護層を介して層成してもよく、機能向上のためそれらを積層化した構成でもよい。最も通常に用いられるのは、第1基板／有機色素層／金属反射層／保護層／接着層／第2基板構造である。

【0066】

以下、他の構成材料について説明する。

本発明において使用する基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料の例としては、ポリメチルメタクリレートのようなアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル、ソーダ石灰ガラス等のガラス及びセラミックスを挙げることができる。特に寸法安定性、透明性及び平面性などの点から、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル及びガラスなどを挙げることができる。特に射出成形により、基板表面に案内溝／ピットを形成する場合は成形性の点でポリカーボネートが好ましい。

【0067】

光吸収層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上及び光吸収層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸／メタクリル酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン／スルホン酸共重合体、スチレン／ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル／塩化ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤などの有機物質；及び無機酸化物（ SiO_2 、 Al_2O_3 等）、無機フッ化物（ MgF_2 等）などの無機物質を挙げることができる。なお、下塗層の層厚は一般に0.005～20 μm の範囲にあり、好ましくは0.01～10 μm の範囲である。

【0068】

また、基板（又は下塗層）上には、トラッキング用溝又はアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、プレグループ層が設けられてもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（又はオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

【0069】

更に、光吸収層の上には、 S/N 比、反射率の向上及び記録時における感度の向上の目的で、反射層が設けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ca、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Sb、Ndなどの金属及び半金属を挙げることができる。これらのうちで好ましいものはAu、Al及びAgである。これら物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで又は合金として用いてもよい。なお、反射層の層厚は一般に100～3000 Åの範囲にある。

【0070】

また、光吸収層（又は反射層）の上には、光吸収層などを物理的及び化学的に保護する目的で保護層が設けられる。この保護層は、基板の光吸収層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料の例としては、Si、O、SiO₂、MgF₂、SnO₂等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂を挙げることができる。なお、保護層の層厚は一般的には500 Å～50 μmの範囲にある。

【0071】

次に、本発明の光記録媒体の製造方法について説明する。本発明の光記録媒体の製造方法は、表面にグループおよび／またはピットが形成されてなる基板上に、直接又は他の層を介して一般式（1）で表されるスクアリウム金属キレート化合物を主成分とする光吸収層を塗布成膜手段により設け、その上に直接又は他

の層を介して光反射層を真空成膜手段により設け、更にその上に保護層を設けることを特徴とする。即ち、本発明の製造方法は、下記の工程からなる。

【0072】

(イ) 表面にグルーブおよび／またはピットが形成されている基板上に、直接又は他の層を介して一般式(1)で表されるスクアリリウム金属キレート化合物を主成分とする光吸収層を塗布成膜手段により設ける工程、(ロ) 光吸収層上に直接又は他の層を介して光反射層を真空成膜手段により設ける工程、及び(ハ) 光吸収層上に保護層を設ける工程。

【0073】

(光吸収層形成工程) 本発明の方法においては、先ず表面にグルーブおよび／またはピットが形成されている基板上に、直接又は他の層を介して、一般式(1)で表されるスクアリリウム金属キレート化合物を主成分とする光吸収層が塗布成膜手段により設けられる。即ち、一般式(1)で表されるスクアリリウム金属キレート化合物を溶媒に溶解し、液状の塗布液として基板上にコートすることにより、光吸収層が形成される。

【0074】

この塗布液を調整するための溶媒としては、公知の有機溶媒(例えばアルコール、セルソルブ、ハロゲン化炭素、ケトン、エーテル等)を使用することができる。また、コート方法としては、光吸収層の濃度、粘度、溶剤の乾燥温度を調節することにより層厚を制御できるため、スピンコート法が望ましい。

【0075】

なお、光吸収層が設けられる側の基体表面に下塗層を設けることが、基板表面の平面性の改善や接着力の向上あるいは光吸収層の変質防止等の目的で、行なわれる。

この場合の下塗層は、例えば前述した下塗層用物質を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調整したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。

【0076】

(光反射層形成工程)

本発明の光記録媒体の製造方法においては、次に光吸収層上に直接又は他の層を介して光反射層が真空成膜手段により設けられる。即ち、前述した光反射性物質を、例えば蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングすることにより、光反射層が光吸収層の上に形成される。

【0077】**(保護層形成工程)**

本発明の光記録媒体の製造方法においては、光反射層上に保護層が設けられる。即ち、前述した無機物質や種々の樹脂からなる保護層用材料を、真空成膜又は塗布成膜することにより形成される。特にUV硬化性樹脂を用いるのが、好ましく、該樹脂をスピコート後、紫外線照射により硬化して形成される。

【0078】**【発明の効果】**

前記の通り、本発明によれば、645～675 nmの波長域のレーザー光で記録、再生が可能で、耐光性、保存安定性に優れた情報記録媒体が提供できた。

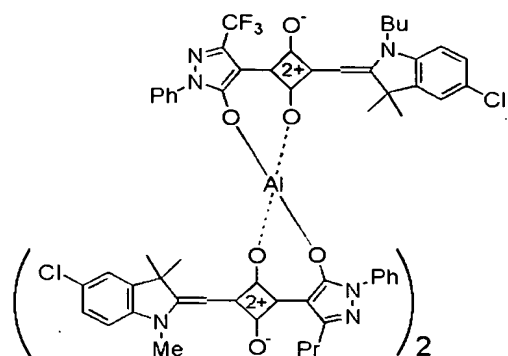
【0079】**【実施例】****実施例 1**

スクアリリウム化合物 (S-1) 0.98 g、スクアリリウム化合物 (S-2) 0.98 g に酢酸エチル 8 ml、酢酸 0.12 g、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 0.83 g を加え、60℃で5時間反応させたところ、下記に示す化合物 A および化合物 B を含む混合物を得た。

化合物 A の MS ($[M-H]^-$) m/z 1552、化合物 B の MS ($[M-H]^-$) m/z 1620。

【0080】

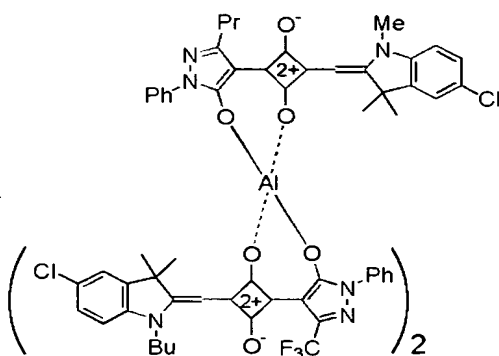
【化 17】



化合物 A

【0081】

【化 18】



化合物 B

【0082】

上記において、Pr はプロピル基を表し、Bu はブチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

【0083】

実施例 2

スクアリリウム化合物 (S-1) 由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物 15 mg、スクアリリウム化合物 (S-2) 由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体の化合物 55 mg に、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール 10 g を加え、室温で反応させ、溶液中の分析を行ったところ、前記に示した化合物 A および化合物 B を

得た。

化合物AのMS ($[M-H]^-$) m/z 1552、化合物BのMS ($[M-H]^-$) m/z 1620。

【0084】

実施例3

直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート円板の表面上に、深さ約1600Å、溝底幅約0.22μm、トラックピッチ0.74μmの案内溝凸凹パターンを有する基板を用意し、本発明のスクアリリウム金属キレート化合物として、実施例2で得られたスクアリリウム金属キレート化合物溶液(表7中、(S-1)/(S-2)と記載)に表7中F-2のホルマザン金属キレート化合物を表7中の比率にて混合し塗布液とした。塗布液をスピコートすることにより記録層を設けた。光吸収層の膜厚は約1000Åであった。

各色素の特性は表7のようであった。次に、記録層の上にArをスパッタガスとして用いて、スパッタ法によりAgを約1400Åの厚さに設け反射層とした。更にその上に紫外線硬化樹脂からなる保護層を約4μmの厚さに設けてディスク体を作成し、2枚をホットメルト接着剤により張り合わせて、本発明の光記録媒体(DVD+R)を得た。

【0085】

この媒体のミラー反射部での反射率は68%(645nm)、86%(675nm)であった。

また、媒体に波長655nm、NA:0.65、線速度14m/sの条件でDVD(8-16)信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーは17mWであった。

次に、DVD-ROMプレーヤー光学系(NA:0.60、波長650nm)で655nm記録部を再生して、再生波形を測定した。

また、ピットエッジクロックのジッターをタイムインターバルアナライザーにて測定した。

さらに、耐光性評価としてキセノンランプにによる光暴露後の再生波形を測定した。

なお、暴露条件は5万Lux、Xe光、30時間連続照射とした。

結果、信号波形、耐光性ともに良好な結果を得た。

【0086】

実施例4～6

表7に示すような組み合わせのスクアリリウム金属キレート化合物を用いて、実施例3と同様に光記録媒体を形成させた。組み合わせの比率は、下記に示した。

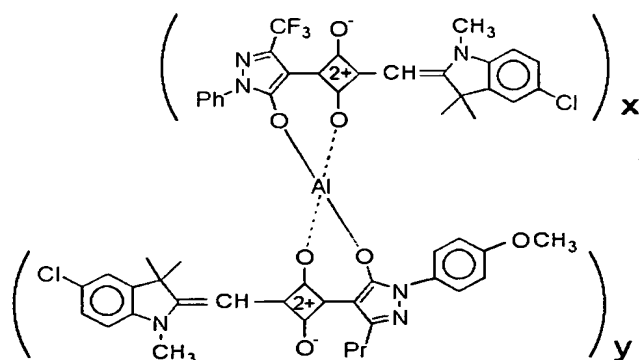
(光記録媒体に使用されるスクアリリウム金属キレート化合物)

実施例4：S-1由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物10g、S-2由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体の化合物60gを実施例2と同様に調製したスクアリリウム金属キレート化合物溶液。該溶液は、化合物A、化合物Bを含む。

実施例5：S-3由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物15g、S-5由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物55gを実施例2と同様に調製したスクアリリウム金属キレート化合物溶液。該溶液は、化合物C、化合物Dを含む。

実施例6：S-6由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物15g、S-7由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物55gを実施例2と同様に調製したスクアリリウム金属キレート化合物溶液。該溶液は、化合物E、化合物Fを含む。

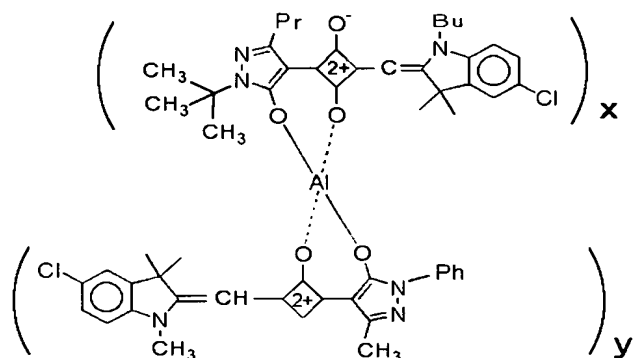
【化19】



化合物C (x = 1、y = 2の化合物)

化合物 D ($x = 2$ 、 $y = 1$ の化合物)

【化 20】



化合物 E ($x = 1$ 、 $y = 2$ の化合物)

化合物 F ($x = 2$ 、 $y = 1$ の化合物)

上記において P r はプロピル基、B u はブチル基、P h はフェニル基を表す。

これらの実施例 4 ～ 6 においても、実施例 1 ～ 3 と同様に、良好な結果を得た。

。

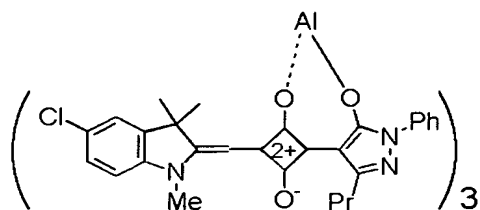
【0087】

比較例 1

S-1 由来のスクアリリウム色素型配位子を配位子とするアルミニウム錯体化合物（下記化合物 G）のみを用い、実施例 3 と全く同様に光記録媒体を形成させた。

【0088】

【化 21】



化合物 G

上記において、M e はメチル基を表し、P r はプロピル基を表し、P h はフェニル基を表す。

【0089】

【表 7】

	色素*				初期値			耐光テスト後	
	スクアリウム 金属キレート 化合物	n/k (660nm)	熱分解 温度 (°C)	ホルマジン 金属キレート 化合物	反射率 (%)	変調度 (%)	ジッター (%)	反射率 (%)	変調度 (%)
DVD+R 規格					45 以上	60 以上	9 以下	45 以上	60 以上
実施例 3	S-1/S-2 * (70%)	2.45/0.03	295	F-2 * (30%)	53	78	7.9	54	80
実施例 4	S-1/S-2 * (60%)	2.45/0.03	295	F-2 * (40%)	49	80	8.5	49	80
実施例 5	S-3/S-5 * (70%)	2.37/0.04	298	F-2 * (30%)	52	82	7.8	52	83
実施例 6	S-6/S-7 * (70%)	2.43/0.04	331	F-2 * (30%)	51	79	8.3	52	82
比較例 1	S-1	2.62/0.015	318	なし	62	85	9.2	50	20 以下

* () 内は、スクアリウム金属キレート化合物とホルマジン金属キレート化合物の重量比

【図面の簡単な説明】

【図 1】

記録膜の光吸収スペクトルと記録再生波長の関係を表す図である。

【図 2】

(a) ~ (c) は、C D - R 用光記録媒体の構成を表す図である。

【図 3】

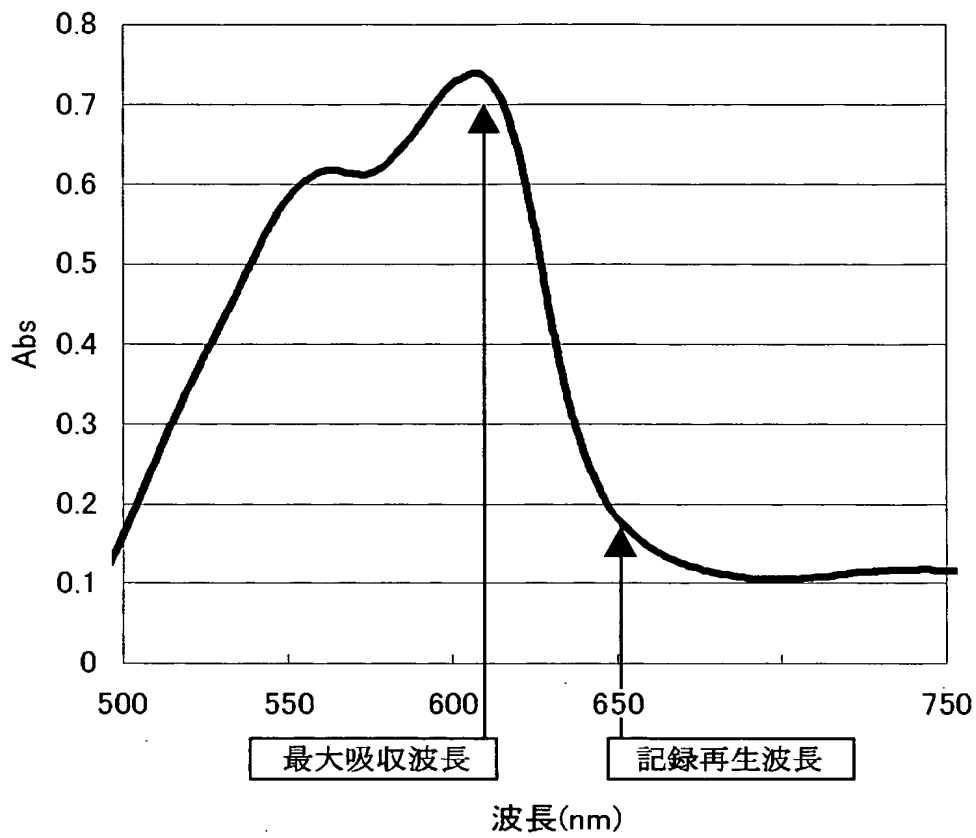
(a) ~ (c) は、D V D + R 用光記録媒体の構成を表す図である。

【符号の説明】

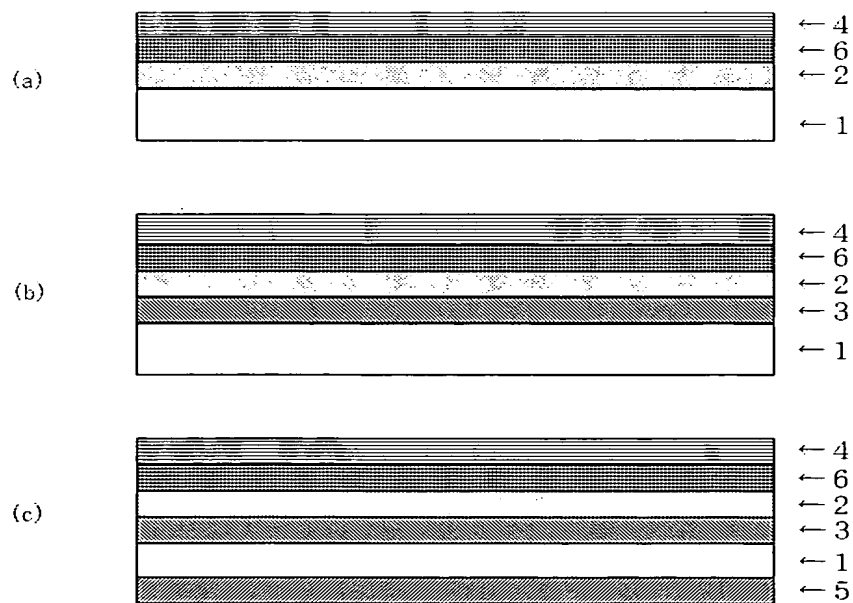
- 1 基板
- 2 記録層
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 金属反射層
- 7 保護基板
- 8 接着層

【書類名】 図面

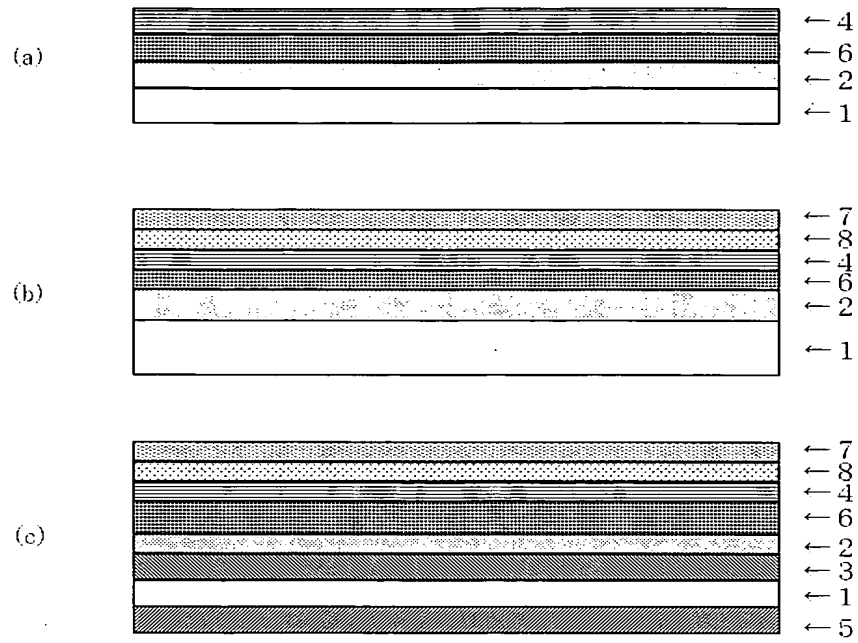
【図 1】



【図 2】



【図 3】



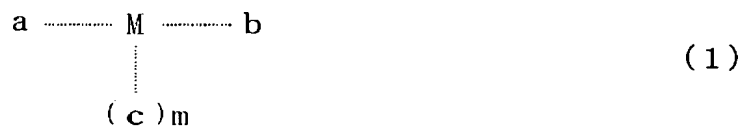
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 追記型DVDディスクシステムに適用可能な光記録媒体中の記録材料として有利に用いられるスクアリリウム金属キレート化合物及びこれを用いた記録特性、耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体を提供する。

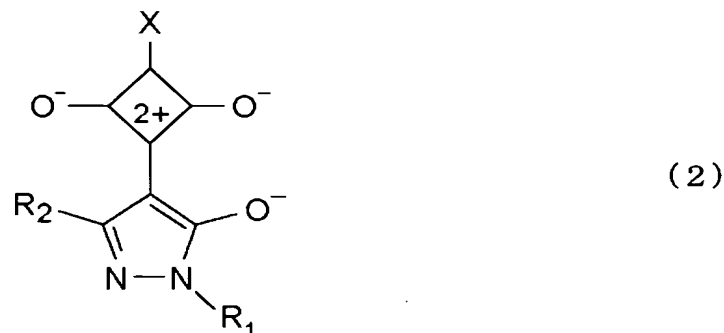
【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



[式中、Mは配位能を有している金属原子を表し、aはbと異なり、cはaまたはbと同一または異なってもよく、a、bおよびcは下記一般式(2)で表されるスクアリリウム色素型配位子を表し、mは0または1を表す]
で表されることを特徴とするスクアリリウム金属キレート化合物。

【化2】



[式中、R₁およびR₂は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、Xは置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基またはZ₃=CH- (式中、Z₃は置換基を有していてもよい複素環基を表す)]

【選択図】 なし

特願 2003-034358

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]


住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー



特願 2 0 0 3 - 0 3 4 3 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 2 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号

氏 名

協和醗酵工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 3 4 3 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 2 6 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号

氏 名

協和油化株式会社